

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月27日

出願番号

Application Number:

特願2002-380796

[ST.10/C]:

[JP2002-380796]

出願人

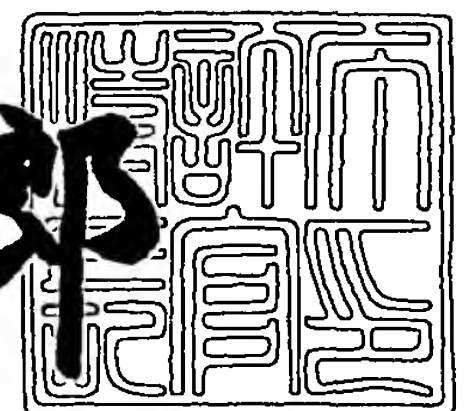
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038652

【書類名】 特許願

【整理番号】 PL158NGK

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 1/03

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 小嶋 敏文

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 若園 誠

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 高田 俊克

【特許出願人】

 【識別番号】 000004547

 【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100082500

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 足立 勉

 【電話番号】 052-231-7835

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-201223

 【出願日】 平成14年 7月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007102

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有したことを特徴とする充填材。

【請求項 2】 前記ジシアンジアミド系硬化剤として、粉末状、樹枝状及びフレーク状から選ばれる少なくとも一種の形態であるものを用いたことを特徴とする請求項 1 に記載の充填材。

【請求項 3】 前記フィラーは、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径が $75\ \mu\text{m}$ 以下の略球形であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の充填材。

【請求項 4】 配線基板に形成されたスルーホールに請求項 1 ～請求項 3 の何れか記載の充填材を充填し、該スルーホールから露出した充填材の上面に導体層を形成したことを特徴とする多層配線板。

【請求項 5】 前記導体層の上面に形成された絶縁層と、この絶縁層の上面に形成された導体パターン層と、該導体層と該導体パターン層とを電氣的に接続するバイア導体とを有することを特徴とする請求項 4 に記載の多層配線板。

【請求項 6】 前記スルーホールの孔径が $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記導体層の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の多層配線板。

【請求項 7】 配線基板に形成されたスルーホールに請求項 1 乃至請求項 3 の何れか記載の充填材を充填して硬化させ、次いで、前記配線基板の表面に露出した該充填材の上面に導体層を形成することを特徴とする多層配線板の製造方法。

【請求項 8】 前記導体層の上面に絶縁層を積層し、更に、該絶縁層にバイアホールを穿設し、該絶縁層の上面および該バイアホールの内壁面に導体パターン層およびバイア導体をそれぞれ形成し、該導体パターン層と該導体層を該バイア

導体により接続することを特徴とする請求項 7 に記載の多層配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線基板の上面に絶縁層と導体層が複数積層されて構成される多層配線板において、スルーホールに充填される充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化や軽量化、高密度実装化に伴い、配線基板の上面に絶縁層と導体層とを複数積層した多層配線板の開発が進められている。

一般に多層配線板は、配線基板にスルーホールを形成し、このスルーホールの内壁にメッキをして導体を形成したり、このスルーホールに導電ペースト充填したりして、前記配線基板の両面に形成した導体層間の電氣的接続を行う。前記スルーホールの内壁に導体を形成した場合には、このスルーホールに充填材を充填する。そして、前記充填材の上面を覆うように導体層や絶縁層を積層することによって多層配線板が構成される。

【 0 0 0 3 】

配線基板に絶縁層及び導体層を複数積層し、スルーホールやバイア導体によって導体層を接続した構成が、特開平 6 - 2 7 5 9 5 9 号公報に開示されている。

特開平 6 - 2 7 5 9 5 9 号公報に開示された多層配線板では、まず、配線基板の両面に形成された導体層が、スルーホールの内壁に沿って形成された導体によって接続される。次いで、スルーホールに有機系高分子からなる充填材が充填され、この充填材の上面に、スルーホールの導体の露出面と接続するように、導体層が印刷によって積層される。次いで、この導体層の上面に絶縁層が積層され、さらに、この絶縁層の上面に導体パターン層やソルダーレジスト層が印刷によって積層される。次いで、前記絶縁層にバイア導体が形成され、このバイア導体によって、前記充填材上面の導体層と前記絶縁層上面の導体パターン層が接続される。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平 6 - 2 7 5 9 5 9 号公報に開示された技術によれば、充填材とこの充填材の上面に積層した導体層との密着強度が不足すると、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の界面に間隙（デラミネーション）が発生したり、クラックが発生したりしやすいという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、前記問題点を解決するもので、スルーホールに充填された充填材とこの充填材の上面に印刷した導体層との密着強度を向上でき、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、ソルダーレジスト層等の間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低減できる充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

かかる目的を達成するためになされた請求項 1 に記載の発明は、フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有したことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

請求項 1 に記載の充填材によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成で硬化するので、配線基板に形成したスルーホールに充填・硬化すると、充填材とこの充填材の上面の導体層との密着強度が向上する。そして、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層、絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等との接続界面に間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 0 8 】

本発明の充填材は、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を用いると好ましい。特に、ビスフェノール型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルアミン型等芳香族化合物、及び脂環式化合物を用いると好ましい。その理由は、耐熱性、耐薬品性、流動性などが優れているからである。さらには、グリシジルアミン型やビスフェノール型を主成分とするものが良く、アミノフェノール型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型が好ましい。その理由は、アミノフェノール型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型は、耐熱性、耐薬品性、流動性などを考慮すると最も好ましく、これらは、粘度が低いため、スルーホールへの充填材として用いた場合、充填性が優れているからである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明の充填材は硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を含むので、この充填材が硬化すると耐熱性、耐薬品性及び酸化剤や塩基などに対する耐食性が優れたものとなり、更には、安定して使用できる寿命が長くて好ましい。

一般に充填材は、熱硬化性樹脂に硬化剤を混合すると保存期間中にも硬化が進むので、安定して使用できる寿命が短期間となる。しかし、本発明の充填材によれば、ジシアンジアミド系硬化剤をエポキシ樹脂からなる熱硬化性樹脂に混合しているので、混合した後の経時変化が少なく、寿命が長くなる。よって、本発明の充填材は、スルーホールに充填する充填材として使用すると作業性が良好となり好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の充填材は、硬化触媒として、ウレア系化合物を含むので、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成で硬化することができて好ましい。

つまり、充填材は、スルーホールに充填し硬化された後、熱硬化性樹脂、硬化剤などからなる樹脂成分にフィラーが均一に分散した組成であることが望ましいので、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で充填材を硬化させる必要がある。

【 0 0 1 1 】

一般に、ジシアンジアミド系化合物は、エポキシ樹脂と相溶せず、硬化後も、

樹脂の固形物として存在するのでフィラー分散が不均一になりやすい。そこで、エポキシ樹脂とジシアンジアミド系化合物の相溶性を向上させる場合には、予めジシアンジアミド系化合物を溶剤により溶解させ、エポキシ樹脂に添加する方法が知られている。しかし、この方法によれば、充填材をスルーホールに充填して硬化させると、充填材内に溶剤が残存しやすいので、配線基板の製造工程や、熱衝撃試験などの信頼性試験などにおいて、充填材のフクレ、気泡、クラックなどが発生し易い。

【 0 0 1 2 】

また、ジシアンジアミド系化合物を溶剤に溶解させて充填材を作製すると、充填材中の水分量が上昇し、粘度の不安定化やボイドの発生、樹脂とフィラーの不均一等が生じ易く、量産性が優れず、ひいては熱衝撃試験などの信頼性試験において、導体層との界面剥離等が発生し易い。充填材中に含まれる水分量としては、0.5 wt %未満が良く、更には0.3 wt %以下、更には0.1 wt %以下が良い。

【 0 0 1 3 】

本発明の充填材は、エポキシ樹脂とジシアンジアミド系硬化剤を含み、ウレア系化合物を硬化触媒として含んでいるので、溶剤を含有することなく、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で硬化することができる。

【 0 0 1 4 】

そして、この充填材には溶剤が含有されていないので、配線基板に形成されたスルーホールに充填すると、この配線基板の製造工程や熱衝撃試験などの信頼性試験などにおいて熱負荷が加えてられも、充填材のフクレや気泡、クラックなどの発生が低減される。

【 0 0 1 5 】

この充填材を配線基板のスルーホールに充填・硬化し、この充填材の上面に導体層を形成すると、充填材と導体層との間にフィラーが均一に分散しているため、密着強度を向上させることができる。

本発明の充填材は、フィラーを含むので充填材が硬化するときの熱膨張を制御

できる。硬化するときの収縮の抑制、更には硬化後の熱膨張抑制ができる。本発明の充填剤に添加するフィラーとは、セラミックフィラー、誘電体フィラー、金属フィラー等をいう。セラミックフィラーとしては、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、窒化アルミ等を用いるとよい。誘電体フィラーとしては、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛等を用いるとよい。金属フィラーとしては、銅、銀、銅と銀の合金等やウイスキーを用いてもよい。また、フィラーの表面に熱硬化性樹脂との密着性を向上させるためにシランカップリング材等を塗布してカップリング処理を行ったり、金属フィラーの防錆を行うために防錆処理を行ったりしても良い。また、フィラーや粉末状の硬化剤の沈降を防止するために、シリカ、チタニア、アルミナ無機超微粒子、高分子系の分散材等を含むしても良い。

【 0 0 1 6 】

尚、本発明の充填材には、消泡剤、レベリング剤、増粘剤等を添加しても良い。

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の充填材に含有するジシアンジアミド系硬化剤が、粉末状、樹枝状及びフレーク状から選ばれる少なくとも一種の形態であるものを用いたことを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

請求項 2 に記載の充填材によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤がムラ無く混合できるので、局部的な未硬化部分の発生が低減できるという作用効果が得られる。

ジシアンジアミド系硬化剤の粉末は、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、更には $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、更には $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。その理由は、平均粒子径がこれらの範囲より大きい場合は、配線板に形成したスルーホールに充填材を充填するときに目詰まりが生じて充填不足となったり、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤エポキシ樹脂の混練が不均一になったりして好ましくないからである。また、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さい場合は、充填剤の寿命や粘度制御が困難になり好ましくないからである。

【 0 0 1 8 】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 または請求項 2 に記載の充填材に含有するフィラーが、平均粒子径が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、最大粒子径が $7.5 \mu\text{m}$ 以下の略球形であることを特徴とする。

請求項 3 に記載の充填材によれば、配線基板に形成した内径が $200 \mu\text{m}$ 以下の小径のスルーホールでも目詰まりを生じることなく充填材を充填できるという作用効果が得られる。

【 0 0 1 9 】

フィラーの平均粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ を越えたり、最大粒子径が $7.5 \mu\text{m}$ を越えたりすると、配線基板の絶縁層に形成したスルーホールに充填する際に目詰まりが生じて充填不足となりやすいので好ましくない。また、フィラーの平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合は、充填材の粘度が上昇し、スルーホールに印刷して充填する際に作業性が悪く、印刷時間が増加したり充填不良が生じたりするので好ましくない。また、フィラーの形状は特に、最大粒子径 $7.5 \mu\text{m}$ 以下において略球形であることが好ましい。その理由は、スルーホールの内径が $200 \mu\text{m}$ 以下の小径でも充填不良が生じることがないからである。

【 0 0 2 0 】

請求項 4 に記載の発明は、配線基板に形成されたスルーホールに請求項 1 ～請求項 3 の何れか記載の充填材を充填し、このスルーホールから露出した充填材の上面に導体層を形成した多層配線板である。

請求項 4 に記載の多層配線板によれば、溶剤を含有すること無く、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが均一な組成で硬化する充填材をスルーホールに充填しているので、充填材の上面に印刷した導体層との密着強度が優れ、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に形成した導体層との界面に、間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 2 1 】

配線基板としては、エポキシ基板やビスマレイミドトリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、その他耐熱性樹脂基板、樹脂シートの複合基板、あるいは、これら樹脂とガラスフィラー、ガラス不織布、銅板、金属板等無機成分や金属成分と

複合した基板、あるいは、これら基板の銅貼り積層板等がある。

【 0 0 2 2 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 4 に記載の多層配線板における導体層の上面に形成された絶縁層と、この絶縁層の上面に形成された導体パターン層と、該導体層と該導体パターン層とを電氣的に接続するバイア導体とを有する多層配線基板である。

【 0 0 2 3 】

請求項 5 に記載の多層配線板によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で硬化可能な、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、この導体層の上面にバイア導体で接続することにより高密度に多層化された多層配線板であっても、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、ソルダーレジスト層等の間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 2 4 】

請求項 6 に記載の発明は、請求項 4 又は請求項 5 に記載の多層配線基板におけるスルーホールの孔径が $200\ \mu\text{m}$ 以下、前記導体層の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

請求項 6 に記載の多層配線板によれば、スルーホールの孔径が $200\ \mu\text{m}$ 以下で導体層の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以下のとき、充填材とこの充填材の露出面を覆う導体層との密着強度を顕著に向上させることができるという作用効果が得られる。

【 0 0 2 5 】

つまり、スルーホールの径が $200\ \mu\text{m}$ 以下の場合、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態で充填材を硬化させないと、スルーホールの開口部において熱硬化性樹脂、硬化剤、フィラー等の偏った組成部が多くなり、スルーホールに充填した充填材とこの充填材の露出面を覆う導体層との密着強度が低下して剥離しやすくなるからである。

【 0 0 2 6 】

請求項 7 に記載の発明は、配線基板に形成されたスルーホールに請求項 1 から

請求項 3 の何れか記載の充填材を充填して硬化させ、次いで、前記配線基板の表面に露出した前記充填材の上面に導体層を形成することを特徴とする多層配線板の製造方法である。

【 0 0 2 7 】

請求項 7 に記載の多層配線板の製造方法によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態では硬化可能で、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層との界面に間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 2 8 】

この多層配線板の製造方法は、例えば以下の工程によって行われる。

まず、スルホールを形成するために、配線基板にドリルやレーザなどを用いて貫通孔を形成する。その後、この貫通孔の内壁に無電解メッキを施し、さらに所定の厚みの導体を得るために電解メッキを行う。

【 0 0 2 9 】

次いで、スクリーン印刷や圧入印刷などの公知の方法を使用してスルホールに充填材を充填する。その後、この充填材を配線基板と共に所定の温度に加熱して硬化させる。その後、配線基板の表面を公知のベルトサンダーやバフ研磨などにより研磨して平坦な面を形成する。充填材の硬化温度は研磨がし易いように、やや低く抑え、研磨の後に再度加熱し硬化しても良い。

【 0 0 3 0 】

次いで、充填材の露出面に、公知の粗化处理、無電解メッキ法及び電解メッキ法によって金属メッキを行い充填材の露出面を覆うように導体層を積層する。その後、前記導体層上にエッチングレジストを形成し、露光、現像、エッチング、剥離などの工程により所定の配線パターンを形成する。この際、充填材の露出面と導体層の密着性を向上させるために、予め、配線基板表面や充填材の露出面に、過マンガン酸塩を用いたウェットエッチングやプラズマ処理を用いたドライエッチングを行うと良い。

【 0 0 3 1 】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 7 に記載の多層配線基板の製造方法において前記導体層の上面に絶縁層を積層し、更に、該絶縁層にバイアホールを穿設し、該絶縁層の上面および該バイアホールの内壁面に導体パターン層およびバイア導体をそれぞれ形成し、該導体パターン層と該導体層を該バイア導体により接続することを特徴とする。

【 0 0 3 2 】

請求項 8 に記載の多層配線基板の製造方法によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態では硬化可能で、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、導体層とバイア導体との接続界面に間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 3 3 】

請求項 8 に記載の多層配線板の製造方法は、例えば請求項 7 の多層配線板の製造方法に以下の積層工程を追加して行われる。

まず、前記充填材の上面に形成した前記導体層の上面に絶縁層を積層する。この絶縁層は液状、フィルム状のいずれを用いても良く、併用しても良いが、フィルム状のものを用いると工程数が削減されて好ましい。液状のものを用いる場合にはスクリーン印刷工法やロールコーター法、カーテンコーター法等を用いて積層すると良い。また、フィルム状のものを用いる場合には、加熱圧着して積層すると良い。

【 0 0 3 4 】

次いで、前記絶縁層にフォトビア工法またはレーザ工法を用いて絶縁層を貫通するバイアホールを形成する。このとき、バイアホールが配線基板に形成した導体層と重なる位置に形成する。その後、絶縁層の上面からこのバイアホールの内壁を経由し前記導体層の上面に接続するように、導体パターン層とバイア導体とを形成するとよい。

【 0 0 3 5 】

さらに、前記導体パターン層の上面に、複数の絶縁層、導体パターン層、バイア導体を、前記記載した積層工程を用いて交互に積層、形成することにより、配線基板に複数の絶縁層と導体パターン層を積層した多層配線板が得られる。

【 0 0 3 6 】

【発明の実施の形態】

(実施の形態 1)

以下に、一実施の形態を用いて請求項 1 ～請求項 8 に記載の発明について説明する。

【 0 0 3 7 】

①相溶性の評価

まず、熱硬化性樹脂と硬化剤の混合材を作製するために下記の原料を準備した。

熱硬化性樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 8 2 8）とグリシジルアミン型のエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 6 3 0）を準備した。硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；D I C Y 7）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である脂環族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U - C A T 3 5 0 3 N）、芳香族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U - C A T 3 5 0 2 T）及びイミダゾール化合物の 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジン（四国化成工業製、商品名；キュアゾール C 1.1 Z - A）を準備した。溶剤として、ジメチルホルムアミドを準備した。

【 0 0 3 8 】

まず、ビーカーに 5 0 g のエポキシ樹脂を入れ、これに硬化剤 1 g ～ 5 g、硬化触媒を 0. 1 g ～ 4 g、溶剤添加の際は 2 5 g を添加して攪拌、熱硬化性樹脂と硬化剤との混合材を作成した。

このとき、（表 1）に示すように、本発明の実施例として実施例 1 と実施例 2 の混合組成を有する混合材を作製するとともに、本発明の効果と比較するために比較例 1 と比較例 2 の混合組成を有する混合材を作製した。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

	熱硬化性樹脂の 種類	硬化剤 の種類	硬化触媒	溶剤の 有無、 種類	相溶化温度	硬化温度	硬化物の 組成ムラ の有無
実施例 1	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型)	ジシアンジア ミド	芳香族ジメチルウレア	無し	140℃ 以下	160℃	無し
実施例 2	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型とグリシジル アミン型との混合)	ジシアンジア ミド	脂環族ジメチルウレア	無し	140℃ 以下	150℃	無し
比較例 1	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型)	ジシアンジア ミド	2, 4-ジアミノ-6-[2 -ウンデシルイミダゾリ ル-(1)]-エチル-s -トリアジン	有り ジメチル ホルムア ミド	室温	160℃	無し
比較例 2	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型)	ジシアンジア ミド	2, 4-ジアミノ-6-[2 -ウンデシルイミダゾリ ル-(1)]-エチル-s -トリアジン	無し	硬化温度ま でに相溶化 なし	160℃	有り

【0040】

実施例 1 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を、硬化剤として硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を、硬化触媒として芳香族ジ

メチルウレアを添加した混合材である。

実施例 2 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型のエポキシ樹脂とグリシジルアミン型のエポキシ樹脂の混合樹脂を、硬化剤としてジシンアンジミド系硬化剤を、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを添加した混合材である。

【 0 0 4 1 】

比較例 1 は、ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を、硬化剤としてジシンアンジミド系硬化剤を、硬化触媒として 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジン を添加し、さらに溶剤としてジメチルホルムアミドを添加した混合材である。

【 0 0 4 2 】

比較例 2 は、エポキシ樹脂ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を、硬化触媒として 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジン を添加した混合材である。

【 0 0 4 3 】

次いで、ホットプレート上にアルミニウム金属板を介して前記混合材を入れたビーカーを載置し、スパチュラで混合材を攪拌しながら、約 2 0 ° C / 分の速度で徐々に温度上昇させ、相溶性の変化を確認した。相溶性を満たした温度を表 1 に相溶化温度として表した。次いで、前記混合材を 1 0 0 ° C から 1 6 0 ° C の温度雰囲気中に 1 時間から 5 時間放置し硬化させた。このとき、硬化した温度を表 1 に硬化温度として表した。

【 0 0 4 4 】

次いで、混合材の硬化物の断面を顕微鏡で 2 0 0 倍に拡大して観察し、この硬化物の組成ムラ（熱硬化性樹脂と硬化剤との分離、硬化剤残り）の有無を確認し、分離、硬化剤残りが無く均一に分散しているものを良好とし、分離しムラがあるもの、硬化剤残りがあるものを不良とし、表 1 に表した。

【 0 0 4 5 】

表 1 に示すように、本発明の実施例 1 と実施例 2 は、1 4 0 ° C 以下の温度で相溶し、相溶性が優れたものとなった。また、硬化物は、熱硬化性樹脂と硬化剤と

の分離が無く均一に相溶し、硬化後の状態が良好であった。

比較例 2 は、本発明の実施例 1、実施例 2 と比較すると、熱硬化性樹脂と硬化剤は本発明と同等であるが、硬化触媒は本発明の芳香族ジメチルウレアに代えて 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジンが添加されている点が本発明とは異なるものである。その結果、比較例 2 は相溶化が硬化温度 1 6 0 ℃ の温度域までに観察されず、相溶性が劣るものとなった。また、硬化物は、熱硬化性樹脂と硬化剤が分離してムラが多く、硬化後の状態が好ましくなかった。

【 0 0 4 6 】

比較例 1 は、本発明の実施例 1、実施例 2 と比較すると、熱硬化性樹脂と硬化剤は本発明と同等であるが、硬化触媒は本発明の芳香族ジメチルウレア及び脂環族ジメチルウレアに代えて 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジンが添加され、さらに溶剤としてジメチルホルムアミドが添加されている点が本発明とは異なるものである。即ち、比較例 1 は比較例 2 の混合材に、更に溶剤としてジメチルホルムアミドを添加したものである。この結果、比較例 1 は、本発明の実施例 1、実施例 2 に比べ室温で相溶し、相溶性が優れたものとなった。しかし、比較例 1 のように溶剤を添加した場合には、硬化物内に溶剤が残留し、配線基板のスルーホールに充填する充填材として用いると、配線基板の熱負荷に対する耐久性が劣化すると考えられる。この点は、次のスルーホール充填評価において、詳細を説明する。

【 0 0 4 7 】

②スルーホール充填評価

まず、充填材を作製するために下記の原料を準備した。

熱硬化性樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 8 2 8）を準備した。硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；D I C Y 7）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である芳香族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U - C A T 3 5 0 2 T）と 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジン（四国化成工業製、商品名

；キュアゾール C 1 1 Z - A) を準備した。溶剤として、ジメチルホルムアミドを準備した。

【 0 0 4 8 】

フィラーとして、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $10\ \mu\text{m}$ の Cu 粉末（三井金属鉱業製、商品名 1 3 0 0 Y M）、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $44\ \mu\text{m}$ の Cu 粉末（日本アトマイズ加工製、商品名 S F R - C u - 1 0）、平均粒子径 $16.6\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $128\ \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末（電気化学工業製、商品名 F B - 4 8）、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $24\ \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末（電気化学工業製、商品名 F B - 5 L D X）、平均粒子径 $12\ \text{nm}$ 、最大粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 粉末（日本アエロジル製、商品名；R Y 2 0 0）を準備した。尚、前記フィラーは、いずれも略球形の粉末を準備した。さらに、消泡剤を（サンノブコ製商品名；ダブロー U 9 9）を準備した。

【 0 0 4 9 】

次に、表 2 に表した調合割合になるように各原料を秤量し、容器にいれて攪拌した後、3 本ロールで混練をして充填材を調製した。本発明の実施例として、実施例 3、実施例 4、実施例 5 の調合組成を有する充填剤を作製するとともに、本発明の実施例と比較するために比較例 3、比較例 4、比較例 5 の調合組成を有する充填剤を作成した。尚、表 2 において、各原料の添加量は、熱硬化性樹脂と硬化剤の和を 1 0 0 質量部とした質量部（p h r）で示した。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

充填材の調合組成												印刷性	剥離 又は クラック の発生
熱硬化性樹脂の添加量 (phr)	硬化剤 ジシアミド 添加量 (phr)	硬化触媒の種類 と添加量 (phr)	溶剤の有無、 種類と 添加量 (phr)	フィラーの種類と添加量				消泡剤の 添加量 (phr)	水分量 (wt%)				
				種類	平均粒子径 (μm)	最大粒子径 (μm)	添加量 (phr)						
実施例 3	88	12	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	Cu	3	10	500	0.1	0.03	良好	0/20	
実施例 4	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO ₂	12nm	<5	2		0.10	良好	0/20	
実施例 5	92	8	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO ₂	5	24	100		0.03	良好	0/20	
実施例 6	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	Cu	10	44	500	0.50	0.30	良好	1/20	
比較例 3	96	4	2, 4-ジアミノ-6- -[2'-ウンデシル イミダゾリル-(1) ']-エチル-s-ト リアジン 1phr	ジメチル ホルム アミド 55phr	SiO ₂	5	24	100		0.05	不良	4/20	
					SiO ₂	16.6	128	100					
					SiO ₂	12nm	<5	2					
比較例 4	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO ₂	12nm	<5	15	0.08	不良	評価不可		
比較例 5	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO ₂	12nm	<5	15					

【0051】

実施例 3 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 88 ph r、硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を 12 ph r、硬化触媒として芳

香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $10 \mu\text{m}$ の Cu 粉末を 5 0 0 p h r と、平均粒子径 12nm 、最大粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 粉末を 2 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 2 】

実施例 4 及び実施例 6 は、実施例 4 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 6 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $24 \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を 1 0 0 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。ただし、実施例 6 は実施例 4 の水分量を 0. 3 としたものである。

【 0 0 5 3 】

実施例 5 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 2 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 8 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $44 \mu\text{m}$ の Cu 粉末を 5 0 0 p h r と、平均粒子径 12nm 、最大粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 粉末を 2 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 4 】

比較例 3 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 6 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジン を 1 p h r、溶剤としてジメチルホルムアミドを 5 5 p h r、フィラーとして平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $24 \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を 1 0 0 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 5 】

比較例 4 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 6 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、平均粒子径 $16. 6 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $128 \mu\text{m}$

の SiO_2 粉末を 1 0 0 p h r と平均粒子径 1 2 n m、最大粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 粉末を 2 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 6 】

比較例 5 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 6 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径 1 2 n m、最大粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 粉末を 1 5 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 7 】

これら作製した充填材は、印刷をする前にカールフィッシャー水分計を用い、各充填材の水分量を測定した。

次いで、厚みが $800 \mu\text{m}$ のビスマレイミドートリアジン樹脂材料からなる配線基板に $200 \mu\text{m}$ の貫通孔を形成し、この貫通孔の内壁に Cu メッキをして導体を形成しスルーホールを形成した。

【 0 0 5 8 】

次いで、前記配線基板の上面に厚み $150 \mu\text{m}$ の印刷マスクを設置し、充填材を印刷してスルーホールに充填した。その後、 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度雰囲気中にこの配線基板を放置し充填材の仮硬化（完全に硬化が飽和していない状態）を行った。

【 0 0 5 9 】

次いで、配線基板の表面を研磨し、前記配線基板の充填材を充填した部分を、顕微鏡で 5 0 倍に拡大して観察し、充填材の上面が絶縁基板の上下面より突き出しているか否かを確認し、突き出しているものは、研磨後凹みがなく、次のメッキ工程において問題がないので印刷性が良品とし、へこんでいるものは印刷性が不良とし表 2 に表した。

【 0 0 6 0 】

次いで、この研磨した表面に公知のデスミア及びメッキ法によって、充填材の露出面を覆うように導体層を積層した。その後、この配線基板を $150^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ の温度雰囲気中に放置し、充填材を硬化させた。

このとき、導体層の厚みを $20\mu\text{m}$ に成るようにCuメッキを行った。その後、前記導体層に、露光、現像、エッチング、剥離などの工程を加えて所定の導体パターン層を形成した。

【0061】

次いで、前記導体層の上面にフィルム状の樹脂材を加熱圧着して絶縁層を積層した。

次いで、 CO_2 レーザを用いて前記絶縁層を貫通するバイアホールを形成した。このとき、前記バイアホールが配線基板に形成した導体層と重なる位置に形成した。その後、絶縁層の上面に導体パターン層を形成し、この導体パターン層と前記充填材の露出面を覆う導体層とが接続されるようにするようにバイアホールの内壁にそってバイア導体を形成した。

【0062】

次いで、前記記載した積層工程を繰り返し、前記導体パターン層の上面に複数の絶縁層と導体パターン層を交互に積層することにより、配線基板に複数の絶縁層と導体パターン層を積層した。その後、積層された最上面において、ソルダーレジスト層を形成した。更に、積層された最上面の導体パターンにNiメッキを行い、このNiメッキの表面にAuメッキを行って多層配線板を形成した。

【0063】

次いで、前記多層配線板を、雰囲気温度を $-55^{\circ}\text{C}\sim+130^{\circ}\text{C}$ で2000サイクル繰り返して熱衝撃試験を行った。その後、多層配線板を取り出し、スルホールの断面を、顕微鏡で200倍に拡大して観察し、充填材と充填材上面の導体層又はスルーホール内の導体との剥離の有無、クラックの有無を確認した。更に、導体層の上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の剥離やクラックの有無を確認した。前記剥離又はクラックの何れかが発生したものは不良として計数し表2に表した。

【0064】

表2に示すように、本発明の実施例3、実施例4、実施例5は、充填材上面への導体層を形成するにあたって印刷性が優れ、熱衝撃試験後に充填材と充填材上面の導体層又はスルーホール内の導体との剥離やクラックが無く、更に、導体層

の上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の剥離やクラックがない多層配線板が得られた。実施例 6 は、実施例 4 の水分量を 0.30 としたものであるが、水分量が 0.10 以下のものと同様に印刷性が優れ、熱衝撃試験後の結果についても、剥離やクラックの発生率は 1 / 20 となり、ほぼ良好な結果が得られた。

【 0 0 6 5 】

比較例 3 は、本発明の実施例 4 と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、フィラーは同一の原料が添加されているが、硬化触媒として本発明の芳香族ジメチルウレアに代えて 2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - ウンデシルイミダゾリル - (1) '] - エチル - s - トリアジンが添加され、更に溶剤が添加されたことにより、剥離やクラックが発生しており好ましくないことが判る。

【 0 0 6 6 】

比較例 4 は、本発明の実施例 3 と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化触媒は同一の原料が添加されているが、比較例 4 に含有されているフィラーは平均粒子径が 16.6 μ m、最大粒子径が 128 μ m とのものが添加され、実施例 3 に添加されているフィラーの平均粒子径及び最大粒子径より大きい。その結果、比較例 4 はスルーホールに対し充填材の充填性が悪く、充填材の下面は配線基板の表面からへこんで形成され導体層の印刷性が悪くなったことが判る。比較例 4 は、メッキ及び絶縁層のラミネートが正常に行うことができなかったため、剥離又はクラックの発生数の評価は行わず、評価不可として表した。

【 0 0 6 7 】

比較例 5 は、本発明の実施例 4 と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化触媒は実施例 3 と同一の原料が添加されているが、比較例 5 に添加されているフィラーは平均粒子径が 12 nm、最大粒子径が 5 μ m 以下であり、実施例 4 に添加したフィラーの平均粒子径及び最大粒子径より小さい。その結果、比較例 5 は充填材の粘度が上昇し、スルーホールに印刷して充填する際に作業性が悪く、充填不良が生じた。そして、充填材の下面は配線基板の表面からへこんで形成され充填材の印刷性が悪くなったことが判る。比較例 5 は、メッキ及び絶縁層のラミネートが正常に行うことができなかったため、剥離又はクラックの発生数の評

価は行わず、評価不可として表した。

【 0 0 6 8 】

前記の構成を有する本発明の充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法の作用効果を、以下に記載する。

本発明の実施の形態による充填材は、熱硬化性樹脂と硬化剤が相溶した樹脂にフィラーが均一に含有されるので、配線基板に形成したスルーホールに充填して用いると、充填材上面への導体層を形成する際に印刷性が向上し導体層との密着強度が良好であった。そして、この充填材を用いた多層配線板は、サーマルサイクル試験を行うと、充填材と充填材上面の導体層又はスルホール内の導体との剥離やクラックが低減でき、更に、導体層の上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の剥離（デラミネーション）やクラックが低減でき信頼性が良好であった。

【 0 0 6 9 】

また、本発明の充填剤に含有されるフィラーの平均粒子径が $0.1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、最大粒子径が $75 \mu\text{m}$ 以下の略球形を用いることによって、スルーホールの孔径が $200 \mu\text{m}$ であっても、スルーホール内にまんべんなく充填され、硬化した後は配線基板の表面からへこむことがないので、導体層を印刷するための印刷性が良好であった。

【 0 0 7 0 】

尚、本発明の実施の形態において、Cuをメッキして導体層や導体パターン層を形成したが、低抵抗を有し精度良く積層できる他の金属をメッキしても良い。

また、本発明の実施の形態において、多層配線板の上面の導体パターン層にNiをメッキし、さらにその上面にAuをメッキしたが、この導体パターン層の上面には低抵抗を有する他の金属をメッキしても良いし、しなくても良い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スルーホールに充填された充填材とこの充填材の上面に印刷した導体層との密着強度が優れ、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層との接続界面との間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できる充填材及びそれを用いた多層配線板並びに多層配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有する充填材を用いる。そして、前記充填材を配線基板に形成されたスルーホールに充填し、この充填材の露出面に導体層を形成し、順次絶縁層と導体層とを積層して多層配線板を形成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-380796
受付番号	50201988598
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年 1月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100082500

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区錦2丁目9番27号 名古屋
繊維ビル

【氏名又は名称】 足立 勉

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
氏 名 日本特殊陶業株式会社